

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10219588 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 08 . 98**

(51) Int. Cl

**D21H 15/02  
B41M 5/26  
D21H 11/20**

(21) Application number: **09021616**

(71) Applicant: **OJI PAPER CO LTD**

(22) Date of filing: **04 . 02 . 97**

(72) Inventor: **SUENAGA HIROSHI  
ISHIKAWA HISAO**

**(54) LOW DENSITY COATED SHEET**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a low density coated sheet excellent in bulkiness, having a sufficient strength, good in surface smoothness, and capable of being used as various kinds of printing paper, packaging paper or information paper, and further to obtain a heat-sensitive recording sheet excellent in recording sensitivity.

**SOLUTION:** This low density coated sheet or heat-sensitive recording sheet has a low density sheet containing fine fibers having a binding reinforcing factor of  $\approx 0.15$  and curled fibers having a moist curl factor of 0.4-1.0 and having a density of 0.05-0.45g/cm<sup>3</sup> as a support and a coated layer on the surface of the support.

**COPYRIGHT:** (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-219588

(43)公開日 平成10年(1998)8月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
D 21 H 15/02  
B 41 M 5/26  
D 21 H 11/20

識別記号

F I  
D 21 H 5/14  
B 41 M 5/18

Z  
B  
H

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平9-21616

(22)出願日 平成9年(1997)2月4日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 末永 浩

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 石川 久夫

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(54)【発明の名称】 低密度塗工シート

(57)【要約】

【課題】 嵩高性に優れ、十分な強度を有し、かつ表面の平滑性が良好であり、各種の印刷用紙、包装用紙、又は情報用紙として使用される低密度塗工シートを提供し、更には、記録感度の優れた感熱記録シートを提供する。

【解決手段】 結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維と、湿潤カールファクターが0.4~1.0の範囲にあるカーラドファイバーを含有し、かつ密度が0.05~0.45 g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有する低密度塗工シート、又は感熱記録シート。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維と、湿潤カールファクターが0.4~1.0の範囲にあるカールドファイバーを含有し、かつ密度が0.05~0.45g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有することを特徴とする低密度塗工シート。

【請求項2】 前記塗工層が、前記支持体の表面に顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工し、湿潤状態の塗工層表面を、加熱された鏡面ドラムに圧接して乾燥することにより鏡面仕上げされたキャスト塗工層である請求項1記載の低密度塗工シート。

【請求項3】 前記塗工層が、感熱記録材料を含有する感熱記録層である請求項1記載の低密度塗工シート。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗工シートに関するものである。さらに詳しくは、本発明は各種の印刷用紙、包装用紙、或いは情報用紙等に使用され、低密度なシートを支持体として塗工層を設けた低密度塗工シートに関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 一般に塗工シートは、原紙表面に顔料および接着剤等を含有する塗工液を塗工して製造されるが、その製造方法あるいは用途により、アート紙、コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の印刷用塗工シート、包装用塗工シート、高級白板紙等の塗工シート、或いは感熱記録紙、感圧記録紙、静電記録紙等の特殊紙用塗工シート等に分類され、その殆どがパンフレット、カレンダー、週刊誌、書籍や包装用紙や各種情報用紙等として利用されている。近年、このような塗工シートも通常の紙と同様に、省資源、物流コスト低減の面から軽量化が求められており、軽量化の一方向として低密度化が期待されている。しかしながら、通常のパルプを使用したのでは、パルプの種類、叩解調成条件、抄紙条件或いは仕上げ条件等を如何に変えても、十分な低密度性のものは得られなかつた。或いは、比較的低密度のものが得られても、強度の点で問題があつた。

【0003】 低密度シートを得る方法としては、他にセルロース纖維に粒子状の発泡剤を混入して得られる原紙を加熱することにより発泡させて低密度で嵩高な紙を製造する方法（特開平5-339898号公報）、セルロース纖維に中空球状バテライト型炭酸カルシウムを配合してなる嵩高紙（特開平3-124895号公報）、柔軟化剤の存在下で纖維に架橋剤を反応させて得られる架橋パルプと、熱融着性纖維の混合物を成型して得られる嵩高性シート（特開平4-202895号公報）、捲縮形態がスパイラル捲縮である偏心芯鞘型又はサイドバイサイド型複合纖維からなる嵩高紙（特開平2-300398号公報）等が開示されている。しかしながら、これ

らの方法によって得られた低密度シートは纖維同士の接触点が少なく、セルロース纖維と強く結合することができないので、低密度には優れても強度が低く、これら低密度シートの表面に塗工液を塗工した低密度塗工シートにおいても強度が低い、平滑性が劣る等の問題がある。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、各種の印刷用紙、包装用紙、又は情報用紙等に使用される塗工シートにおいて、嵩高性に優れ、十分な強度を有し、かつ表面平滑性の良好な低密度塗工シートを提供し、更には、記録感度の優れた感熱記録シートを提供する。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】 本発明の低密度塗工シートは、結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維と、湿潤カールファクターが0.4~1.0の範囲にあるカールドファイバーを含有し、かつ密度が0.05~0.45g/cm<sup>3</sup>である低密度シートを支持体とし、前記支持体の表面に塗工層を有することを特徴とするものである。また、本発明の低密度塗工シートは、前記塗工層が、前記支持体の表面に顔料と接着剤を主成分とする塗工液を塗工し、湿潤状態の塗工層表面を、加熱された鏡面ドラムに圧接して乾燥することにより鏡面仕上げされたキャスト塗工層であるのが好ましい。さらに、本発明の低密度塗工シートは、前記塗工層が、感熱記録材料を含有する感熱記録層であるのが好ましい。

**【0006】**

【発明の実施の形態】 本発明者等は、上記問題点を解決するために、嵩高性に優れ、シート強度が強く、平滑性のよい低密度塗工シートを得るべく鋭意検討した結果、微細纖維が纖維同士の結合強度を強くすること、並びに、架橋され、ねじれや変形のようなカールが付与された結合強度が極めて低いセルロース纖維（カールドファイバー）が嵩高性に優れるということに着眼し、その中から特定の微細纖維とカールドファイバーを組み合わせることによって、得られる低密度シートが強度に優れ、この表面に塗工液を塗布した塗工シートが低密度で強度に優れしかも平滑性のよいものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明に用いられる微細纖維の素材としては、通常天然高分子纖維、合成高分子纖維、半合成高分子纖維等、或いはこれらに適宜機械的処理または化学的処理を施したもの等が挙げられる。天然高分子纖維としては、例えば、針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、G P、T M P（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ、古紙パルプ等のパルプ纖維、及びバクテリアセルロース等のセルロース系纖維、さらにウールや絹糸やコラーゲン纖維等の蛋白系纖維、キチン・キトサン纖維

やアルギン酸纖維等の複合糖鎖系纖維糖が挙げられる。合成高分子纖維としては、例えば、脂肪族ポリエステル系纖維、ポリエチレン纖維、ポリプロピレン纖維、アラミド纖維等のように単量体から合成された纖維が挙げられる。また、半合成高分子纖維としては、例えば、アセチルセルロース系纖維等のように、天然物を化学修飾して得られる纖維が挙げられる。

【0008】これらの中でも、セルロース系纖維、脂肪族ポリエステル纖維、及びアセチルセルロース系纖維等のように生分解性を有するものが好ましく用いられる。さらに、原料供給の安定性及び価格の面から、セルロース系纖維またはこれらを処理して得られるものが、より好ましい。本発明においては、上記の如き微細纖維を、単独使用或いは二種以上併用することができる。

【0009】本発明では、結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維を使用することを特徴とし、実用的に十分な強度を有する低密度シートが得られる。結合強化ファクターが0.15未満の微細纖維を使用した場合、カールドファイバー同士の結合が不十分となり、得られる低密度シートは、強度の低いものとなり実用的でない。好ましくは結合強化ファクターが0.15～1.50の範囲の微細纖維が使用され、より好ましくは0.20～1.50の範囲のものが使用される。結合強化ファクターが0.20以上の微細纖維を使用することにより、シート強度は著しく改善される。尚、1.50を超える場合、本発明において品質的には使用することが可能であるが、微細纖維の製造コストが高くなる。

【0010】本発明で言う結合強化ファクター(BF)は、 $(E_2 - E_1) / E_1$ で計算される。但し、E1は、広葉樹晒クラフトパルプ50重量%及び針葉樹晒クラフトパルプ50重量%を混合して水性スラリーとし、カナダ標準フリーネス500m<sup>1</sup>まで叩解し、手抄マシンにて脱水・風乾し、その後130℃で1分間熱処理して坪量6.0g/m<sup>2</sup>のシートを作製し、20℃、65%RHに調湿した後に測定された超音波弾性率を示す。E2は上記混合叩解パルプ纖維の50%を微細纖維で置き換えて水性スラリーを調製し、E1を測定するのと同じ方法でシート作製、測定した場合の超音波弾性率を示す。

【0011】本発明に使用される微細纖維としては、機械的処理を施して得られる微細纖維が好ましい。機械的処理を施したもののは枝分かれした形状になりやすく、層間強度アップの効果が極めて大きい。中でも、層間強度アップの効果の大きさ、及び製造の容易さからするとパルプ纖維を湿式で機械的に処理して得られる微細纖維パルプが特に好ましい。

【0012】機械的処理としては、例えば、媒体攪拌ミル処理(特開平4-18186号公報)、振動ミル処理(特開平6-10286号公報)、高圧均質化装置での処理、コロイドミル処理、叩解機処理等が挙げられる

が、本発明では特に処理装置を限定するものではない。前記処理装置のうちで、媒体攪拌ミルや振動ミルによって得られる微細纖維パルプは、他の処理装置で得られるパルプ纖維より柔軟性に富んだものが得やすく、纖維の長さ方向だけでなく3次元的に微細纖維化が施されるために、本発明で用いるカールドファイバー同士を効率よく、又強固に結合することができるため特に好ましい。

【0013】因みに、媒体攪拌ミルは、ガラスピーブーズ或いはアルミナビーズ等を充填した粉碎容器に攪拌機を挿入して高速で回転させて、剪断応力によってスラリー中の分散物を粉碎する装置で、塔式、槽式、流通管式、アニユラー式等がある。又、振動ミルは、粉碎容器を高速振動させ、容器内に充填されたビーズ、ボール、ロッド等によってスラリー中の分散物に衝撃力、剪断力等の力を作用させて粉碎する装置である。又、高圧均質化装置は、高い圧力をかけて小径オリフィス間を通過させて、スラリー中の分散物を粉碎する装置である。

【0014】本発明に使用されるパルプ纖維の機械的処理によって得られた微細纖維の大きさについては、特に限定するものではないが、数平均纖維長が0.01～0.80mmの範囲のものが好ましく使用される。中でも歩留り及び分散性の面で0.05～0.60mmの範囲のものがより好ましい。微細纖維の形態としては、その大部分が細い纖維でできたものや、パルプ纖維の一部がフィブリル化してその部分だけ細い纖維状となって分散しているもの等、いろいろな形態がある。そのため、纖維幅については、パルプ纖維の種類、処理方法によって異なり一概には言えないが、通常0.1～30μmの幅のものが好ましく使用される。しかし、本発明は特にこれにより限定されるわけではない。

【0015】本発明の微細纖維としては、保水度の値が150～500%の範囲にあるものが好ましい。より好ましくは165～500%の範囲のもので、特に好ましくは210～450%の範囲のものである。保水度が150%未満の場合には、纖維の結合能力が不十分なために、カールドファイバー同士を結び付ける力が十分でなく、このような微細纖維とカールドファイバーの組合せで得られた低密度シートは、強度が不十分で、用途によつては実用不可となる場合がある。一方、保水度が500%を超えると、微細纖維の製造コストが高くなる。因みに、保水度は、湿潤状態にある纖維を15分間3000Gの遠心力で脱水した後にその纖維が保持している水の量を絶乾纖維1g当たりの量として表示した値(%)と定義されるもので、その測定方法はJAPAN TAPP I No. 26-78に規定されている。

【0016】カールドファイバーは、架橋反応による化学結合によってカールやネジレのような変形を固定化した、元の纖維の長さと比べて見掛けの長さが小さくなつたパルプ纖維であり、通常、パルプ纖維にエピクロルヒドリン等の架橋剤を添加した後、機械的攪拌を施し、次

いでフラッフ化と加熱処理を行うことによって得られる。このカールドファイバーとしては、例えば、C 2～C 8 のジアルデヒド並びに酸官能基を有するC 2～C 8 のモノアルデヒドを使用してセルロース系纖維の内部を架橋させた平均保水度28%～50%の架橋纖維（特公平5-71702号公報）、C 2～C 9 のポリカルボン酸を用いてセルロース系纖維を内部架橋させた保水度25%～60%の架橋纖維（特開平3-206174号公報、特開平3-206175号公報、特開平3-206176号公報参照）、更には市販のもの（例えば、米国ウェアハウザー社製、商品名：HBA-F F、NHB 405、NHB 416等）等が挙げられる。

【0017】本発明では湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲にあるカールドファイバーが用いられる。この範囲のカールドファイバーと微細纖維の組み合わせで低密度性と強度のバランスの理想的なものが得られる。因みに、湿潤カールファクターが0.4未満では、低密度性が小さくなり、微細纖維との組み合わせで得られる低密度シートの密度が高いものとなる。一方、湿潤カールファクターが1.0を越えて大きくなると、低密度化に対する効果よりも、パルプ纖維に変形を付与する際の機械的処理の強化によって生ずるパルプ纖維の損傷による纖維強度の低下のため、シートの強度が低下し好ましくない。

【0018】因みに、湿潤カールファクターとは、湿潤状態での纖維の変形の程度を示す指標で、カールドファイバーを室温下、24時間純水に浸漬した後の纖維の実際の長さ（L A）と纖維の最大投影長さ（纖維を囲む長方形の最長辺の長さ、L B）を顕微鏡を用いて測定し、 $[(L A / L B) - 1]$ で算出される値で、直線的な元の纖維の長さからどれだけ曲線化しているかを数値化したものである。

【0019】湿潤状態でのカールの状態を示す湿潤カールファクターが重要となるのは、乾燥状態でのカールファクターがいくら高くても湿潤カールファクターが小さければ湿潤することでカールが戻ってしまい、低密度になり難いからである。湿潤カールファクターが0.4～1.0の範囲のカールドファイバーは、パルプ纖維に相当量変形が付与されて屈曲しており、しかも架橋結合が施されているので纖維は剛直であり、そのためこれ単独からなるスラリーを脱液・乾燥して得たものは低密度シートになる。しかし、この材料は纖維同士の絡み合いが弱く、又、架橋処理によりセルロース分子の水酸基（-OH）が減少しているために、水酸基による水素結合も生成し難くなっている、得られたものはシート強度が弱く、実用に供することができない。

【0020】本発明においては、得られるシートの低密度性と強度のバランスの点で、保水度が25～65%の範囲にあるカールドファイバーの使用が好ましいが、これにより限定されるわけではない。

【0021】本発明におけるカールドファイバーと微細纖維の混合比率は、その比率を変えることで密度と層間強度のバランスをコントロールすることができる。即ち、密度よりも層間強度を重視する場合には、微細纖維の配合を増やし、逆に層間強度よりも密度を重視する場合には、カールドファイバーを増やした配合を選択すればよい。中でも、微細纖維を全纖維総重量当たり3～65重量%、カールドファイバーを全纖維総重量当たり35～97重量%の割合で混合して用いた場合、密度とシート強度のバランスが特に優れ好ましい。

【0022】本発明における塗工する前の低密度シートを製造する原料スラリーに、目的に応じて上記カールドファイバー、微細纖維以外に適宜、結合強化ファクターが0.15未満の天然パルプ纖維、有機合成纖維、無機纖維、紙力増強剤、発泡性マイクロカプセル、サイズ剤、耐水化剤、撥水剤、填料、歩留向上剤、PH調整剤、スライムコントロール剤、増粘剤、防腐剤、難燃剤、抗菌剤等を選択し配合することができる。これらは複数種併用することも出来る。

【0023】結合強化ファクターが0.15未満の天然パルプ纖維としては、例えば、針葉樹化学パルプや広葉樹化学パルプ、或いはG P、TMP（サーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、古紙パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ等の漂白又は未漂白で、未叩解、又は叩解したもの、或いは化学的処理により纖維の剛性を強化したものなどを挙げることができる。因みに化学的処理により纖維の剛性を強化したものとしては、具体的にはマーセル化パルプ、液体アンモニア処理パルプ等の膨潤パルプが挙げられる。該纖維は化学的処理を施さない纖維よりも低密度化への効果がある。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。このパルプ纖維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～60重量%の範囲で添加される。

【0024】有機合成纖維としては、例えば、ポリエチレン纖維、ポリプロピレン纖維、ポリアクリロニトリル纖維、アクリル纖維、レーヨン纖維、ポリエステル纖維、ポリアミド纖維等が挙げられるが、中でも、脂肪族ポリエステル、アセチルセルロースの様な生分解性纖維が特に好ましい。また、該纖維の形状としては、直線的な纖維よりもカール等の曲がりを有する纖維が低密度化への効果が期待できるので好ましい。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この有機合成纖維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。有機合成纖維の添加は一般的に水湿潤状態での強度向上等に効果がある。

【0025】無機纖維としては、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、活性炭纖維、アルミナ纖維、炭化珪素纖維、シリカ・アルミナシリケート纖維、ロックウール纖維等

を挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この無機纖維の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。無機纖維の添加は一般的に耐熱性向上等に効果がある。

【0026】紙力増強剤としては、例えば、澱粉、化工澱粉、植物ガム、PVA等の乾燥紙力増強剤、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド尿素ホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル樹脂、ポリエチレンイミン樹脂等の湿潤紙力増強剤を挙げることができる。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。紙力増強剤の配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～10重量%の範囲で添加される。紙力増強剤の添加は一般的に強度向上等に効果がある。特に湿潤紙力増強剤を用いると、水湿潤状態での強度向上に大きな効果がある。

【0027】本発明で使用する低密度シートに使用可能な発泡性マイクロカプセルは、樹脂微粒子中に低沸点溶剤を内包したもので、70～150℃の温度で直径が3～5倍、体積で30～120倍に膨張する平均粒径が5～30μmの粒子である。樹脂としては、通常塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の共重合体からなる熱可塑性樹脂が使用され、低沸点溶剤としては通常イソブタン、ペンタン、石油エーテル、ヘキサン、低沸点ハロゲン化炭化水素等の低沸点溶剤を用いて製造されたものが使用される。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この発泡性マイクロカプセルの配合量は、用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。発泡性マイクロカプセルは乾燥工程での熱によって発泡し、密度をさらに低下させる効果が有る。

【0028】サイズ剤としては、シートの製法によってロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、無水ステアリン酸、澱粉、化工澱粉、カゼイン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられるが、特にこれにより限定されるわけではない。本発明の低密度シートに、更に強い耐水性を持たせたい場合に使用する耐水化剤、撥水剤等としては、上記湿潤紙力増強剤を耐水化剤として使用できる他、アルデヒド基を有するホルムアルデヒド、グリオキザール、ジアルデヒド澱粉、多価金属化合物である炭酸アンモニウムジルコニウム等が挙げられる。撥水剤としては、各種ワックス（天然ワックス、石油系ワックス、塩素化パラフィン、ワックスエマルジョンなど）、高級脂肪酸誘導体、合成樹脂類、クロム錯塩、ジルコニウム塩、シリコン樹脂などが挙げられるが、特にこれにより限定されるわけではない。

【0029】尚、上記のサイズ剤、耐水化剤、撥水剤、あるいは難燃剤、抗菌剤のような薬品類は、紙料調成中に混合、つまり内添してもよいし、あるいは低密度シートを製造した後に表面塗工、つまり外添してもよい。外添の具体的な方法としては、抄紙機のオンマシンでサイズプレスやスプレーにて塗工してもよいし、オフマシンで塗工してもよい。特にこれによって限定されるわけではない。勿論内添・外添を併用しても構わない。

【0030】本発明に使用する低密度シートの原料スラリーは、通常攪拌機を有する装置でバッチ式或いは連続的に調製される。カールドファイバーは長時間水湿潤状態で放置せず、できるだけ低密度シート製造の直前に離解し、微細纖維と混合するのが望ましい。その理由は、カールドファイバーの親水性は通常のパルプよりも下がっているものの長時間水中につけて置くと、水を含んで纖維自体も柔軟となり、得られる低密度シートの密度が上がるからである。従って、水系スラリーの調製はバッチ式よりも低密度シートの製造に合わせて調製出来る連続方式が好ましい。

【0031】スラリーを形成するのに用いられる媒体としては通常水が使用されるが、他に水とアルコール（メタノールあるいはエタノール等）の混和液、アルコール、アセトン、酢酸エチル、グリセリン等の有機溶媒を使用することができる。スラリーの濃度は、低密度シートの製造装置によって異なるが、通常乾燥固形分量が0.05～5重量%の範囲に調製される。一般的には抄紙機の場合には、乾燥固形分量が0.05～2重量%となる様に調整される。あまり濃度が高いとカールドファイバーと微細纖維の混合がうまく行わないと好ましくない。本発明の低密度シートの製造は媒体を使うスラリー方式、所謂ウェット方式で行われるが、ドライ方式に比べて纖維の混合が均一で、纖維間の水素結合が効率よく形成されるので、強度の強いシートが得られる。

【0032】本発明に使用する低密度シートは、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等、一般に製紙用として使用されている抄紙機を使って製造することができる。これらの抄紙機によって得られるシートの厚みは、通常30μm～5mmである。得られるシートの密度は、カールドファイバーや微細纖維の種類或いはその配合比率、又他の添加物の種類或いは配合量に影響されるが、それ以外に、製造段階でのシートにかかる圧力が重要で、出来るだけ低密度にするためには、ワイヤー部での脱水圧を弱めるためサクションロールの真空度を抑える、ダンディロールの圧力を出来るだけ下げる、プレス圧を下げる、ドライヤーのカンバスの張り及びサイズプレスのプレス圧を弱める、オンマシンのカレンダーを使わない等の工夫が重要となる。本発明では、密度が0.05～0.45g/cm<sup>3</sup>の範囲のシートが使用される。密度が0.05g/cm<sup>3</sup>未満のものは、強度的にも十分なものを得ることが困難である。

る。又、 $0.45\text{ g}/\text{cm}^3$  を越えるものは、低密度塗工シート用の支持体としては、嵩高性や断熱性等が不十分である。

【0033】本発明者等は、このカールドファイバーと特定の微細纖維を組み合わせることによって、カールドファイバーと他の接着材の組合せでは到底成しえなかつた低密度と強度のバランスのとれたシート材料となり得ることを見出し、このシート表面に塗工層を設けて、低密度でありながらシート強度の強く、平滑性のよい各種低密度塗工シートを提供することに成功した。本発明の低密度塗工シートは、顔料や、接着剤を含有する塗工液を上記低密度シートの片面あるいは両面に塗工して得られる低密度塗工シートであり、使用される塗工液の組成としては、下記材料を本発明の所望の効果を妨げない範囲で適宜使用することができる。

【0034】塗工層には、その使用目的に応じて種々の材料が用いられ、例えば、印刷用の低密度塗工シートにおいては、主成分として顔料及び接着剤が用いられる。使用される顔料としては、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、サテンホワイト、カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン、タルク、亜硫酸カルシウム、石膏、硫酸バリウム、ケイソウ土、二酸化チタン、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ベントナイト、セリサイト等の無機顔料やポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、スチレンーアクリル酸共重合体、尿素ホルマリン樹脂等の真球、中空あるいはさまざまな形状に加工されたタイプのプラスチックピグメントと称される有機顔料や前記発泡性マイクロカプセル等があり、必要に応じて適宜組み合わせて使用することができる。

【0035】また、接着剤としては、例えばスチレンー $\beta$ -タジエン共重合体等の共役ジエン系重合ラテックス、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル重合体または共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合体ラテックス等のラテックス、各種澱粉、化工澱粉、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白等の蛋白類、各種ポリビニルアルコール、各種ポリアクリルアミド、メラミン樹脂等の合成樹脂系接着剤、各種セルロース誘導体等が、適宜選択して使用される。接着剤は、通常顔料100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~30重量部の範囲で配合される。塗工液中には用途に応じて、分散剤、可塑剤、pH調整剤、消泡剤、流動変性剤、耐水化剤、接着剤、着色染料、紫外線防止剤等の各種助剤が適宜配合される。塗工液の固形分濃度は30重量%~75重量%であるが、操業性を考慮すると40~70重量%の範囲が好ましい。

【0036】シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で片面 $2\sim40\text{ g}/\text{m}^2$  の範囲が好ましい。塗工量が $2\text{ g}/\text{m}^2$  より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分

10

に被覆するのが困難になることが多い。また、 $40\text{ g}/\text{m}^2$  を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、 $5\sim25\text{ g}/\text{m}^2$  の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてもよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。

20

【0037】上述の塗工液組成物は、一般の塗工シートの製造に用いられる塗工装置、例えばブレードコーナー、エアーナイフコーナー、ロールコーナー、リバースロールコーナー、バーコーナー、カーテンコーナー、ダイスロットコーナー、グラビアコーナー、チャンプレックスコーナー、サイズプレスコーナー等の塗工装置を設けたオシマシンあるいはオフマシンコーナーによって塗工することができるが、塗工装置はこれらに限定されるものではない。

30

【0038】また、塗工シートの中でも、表面光沢の優れた低密度キャスト塗工シートは、キャスト塗工液を低密度シートに塗工した後、塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムの表面に圧着(圧接)、乾燥させて光沢仕上げするウェットキャスト法、湿潤状態の塗工層を一旦乾燥させた後、再湿潤液により再度湿潤可塑化させ鏡面を有する加熱ドラム面に圧接して仕上げるリウェットキャスト法、或いは湿潤状態の塗工層をゲル化状態にして加熱ドラム面に圧接して光沢仕上げするゲル化キャスト法等により製造することができる。これらのキャスト仕上げ方法は、いずれも可塑化状態にある塗工層表面を加熱ドラムに圧接、乾燥して加熱ドラムより離型させて鏡面を写し取る点で共通しており、このようにして得られたキャスト塗工シートはスーパーイヤレンダー仕上げされた通常の塗工シートに比べて高い白紙光沢と高度な表面平滑性を有し、優れた印刷効果が得られることにより、低密度な高級印刷物や高級紙器等に利用することができる。

40

【0039】この低密度キャスト塗工シート用の塗工液には、上記低密度塗工シート用塗工液と同様なものを使用することが出来る。塗工液の固形分濃度は30~75重量%であるが、操業性を考慮すると40~70重量%の範囲が好ましい。シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で、片面 $2\sim40\text{ g}/\text{m}^2$  の範囲が好ましい。塗工量が $2\text{ g}/\text{m}^2$  より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分に被覆するのが困難になることが多い。また、 $40\text{ g}/\text{m}^2$  を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、 $5\sim25\text{ g}/\text{m}^2$  の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或

50

いは多層の重ね塗工をしてもよい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。低密度シートに予め下塗り層を設け、その上にキャスト塗工すると平滑性の更に良いものが得られるのでより好ましい。

【0040】さらに軽量で、より断熱性のあるシートを得るために、低密度シートを支持体として用い、この支持体表面に、気泡含有塗工液を塗工、乾燥して、多数の微細気孔を有する多孔性塗工層を形成して、低密度泡塗工シートを得ることも可能である。低密度泡塗工シートの塗工層には、公知の水溶性樹脂又は分散性樹脂等の水性樹脂が用いられ、例えば 水性ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル共重合体などの分散性樹脂が挙げられる。更に必要に応じて、前述の低密度塗工シートの塗工層と同様な顔料を併用してもよく、また塗膜強度を強くするために、前述の接着剤を混合してもよい。その他、塗工液には水溶性高分子の増粘剤や界面活性剤等の整泡剤を添加してもよい。

【0041】樹脂含有塗工液に機械的攪拌を施して、多数の微細気泡を形成して含有させ、この気泡含有樹脂塗工液を低密度シート上に、塗工、乾燥して低密度泡塗工シートを製造することができる。混合液に気泡を形成、分散させる装置としては、例えば遊星運動をしつつ回転する攪拌翼を有する所謂製菓用の発泡機、一般に乳化分散等に利用されているホモミキサー、カウレスディゾルバー等の攪拌機あるいは密閉系内に空気と混合液とを連続的に挿入しながら機械的に攪拌を施し、空気を微細な気泡に分散、混合できる装置、例えば米国ガストンカウンティー社、オランダのストーク社製の連続発泡機を用いることができるが、特に制限されるものではない。

【0042】塗工層の気孔の大きさは、気泡形成・分散処理前の水性樹脂含有塗工液の組成、すなわち材料の種類、配合比率、起泡時の発泡倍率、塗工方法等、種々の要因によって影響されるので適正な条件の設定が必要になる。塗工層の気孔の大きさは、特に、機械的攪拌によって得た気泡含有樹脂塗工液中の気泡の大きさとも関係しており、概ね樹脂塗工液中の気泡が小さいほど、乾燥後の塗工層の気孔も小さくなる。気孔の大きさは塗工層の密度、強度等の面から平均直径が0.5~30μmの微細気孔であることが好ましく、中でも、平均直径が0.5~20μmの範囲のものがより好ましい。塗工層の気孔の大きさは、塗工層表面の一部を光学顕微鏡で写真撮影し、画像解析装置で計測することによって測定することが出来る。

【0043】シート支持体上への塗工量は、乾燥重量で片面2~40g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。塗工量が2g/m<sup>2</sup>より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分

に被覆するのが困難になることが多い。また、40g/m<sup>2</sup>を超える場合は、シート全体の低密度性が損なわれる。中でも、低密度性と表面の平滑性のバランス上、5~25g/m<sup>2</sup>の範囲の塗工量が特に好ましい。塗工層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてもよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はなく、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。本発明の低密度塗工シート、低密度キャスト塗工シート、及び低密度泡塗工シートは優れた断熱性と、表面平滑性を有し、例えば、溶融熱転写用受像紙、インクジェット用紙、及びそれらの原紙、或いはPPC用紙等として使用することが出来る。

【0044】更に、低密度の感熱記録シートは本発明の好ましい実施態様であり、低密度シートを支持体として、この支持体表面に、感熱記録材料を含有する塗工液を塗工、乾燥して感熱記録層を形成することによって得られ、軽量であるばかりでなく、支持体の低密度シートが断熱性を有しているために高感度という特徴を有する。本発明の感熱記録材料としては、電子供与性発色性染料前駆体、電子受容性顔色剤、及び接着剤を必須成分とする。

【0045】電子供与性発色性染料前駆体としては、感圧記録体、感熱記録体等の分野で公知のものが挙げられる。具体的には、(1) トリアリールメタン系化合物として、例えば、3, 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなど。(2) ジメチルフェニルメタン系化合物としては、例えば、4, 4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなど。(3) キサンテン系化合物として、例えばローダミンB-アニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシリーメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β-エトキシエチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ-クロロプロピル)アミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチル-1-イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン等を挙げることが出来る。これらの染料前駆体は、単独、または2種以上を併用して

用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0046】電子受容性顔色剤としては、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体が好ましく、特にビスフェノール類が好ましい。これらを具体的に例示すると、フェノール類としてはp-オクチルフェノール、p-tetrahydrofurfurylフェノール、p-フェニルフェノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2,2-ビス(ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。これらの顔色剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0047】また接着剤として、例えば、種々の分子量およケン化度のポリビニルアルコールおよびその誘導体、澱粉、その誘導体および例えば酸化澱粉のような各種化工澱粉、メトキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースおよびエチルセルロース類のセルロース誘導体、ニカワ、カゼイン、大豆蛋白、ゼラチン等の非イオン性の樹脂を挙げることが出来る。これらの接着剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0048】感熱記録層用塗工液には他に、増感剤、無機または有機顔料、ワックス類、金属石鹼、紫外線吸収剤、保存性安定剤、蛍光染料、着色染料等を必要に応じて添加することが出来る。増感剤としては、例えばステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチロールベヘニン酸アミド、パルミチン酸アミド類の脂肪酸アミド、p-ベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、アジピン酸ジ-o-クロルベンジル、1,2-ビス(3-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタンなどの他、各種公知の熱可塑性物質を添加することができる。これらの増感剤は、単独、または2種以上を併用して用いることができ、感熱記録体の用途および希望する特性により適宜選択使用される。

【0049】感熱記録層の塗工量は、乾燥重量で片面2~40g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。塗工量が2g/m<sup>2</sup>より少ない場合には、支持体の表面の粗さを充分に被覆するのが困難になることが多く、濃度が低くムラのある

記録しか得られない。また、40g/m<sup>2</sup>を超える場合は、発色に寄与しないものが増え、製造コストの上昇に見合った効果が得られない。中でも、発色の均一性や濃度の点で、5~25g/m<sup>2</sup>の範囲の塗工量が特に好ましい。感熱記録層は、支持体の片面或いは両面に設けられる。また、その層は単に一層だけのものだけでなく、二層或いは多層の重ね塗工をしてよい。表面の平滑性からすると、一層塗りよりも多層重ね塗りの方が好ましい。重ね塗りの塗工液は必ずしも同一である必要はない、又同一塗工液でなくてもよい。又塗工機械は同一である必要はない。また、低密度シートに顔料と接着剤を主成分とする下塗り層を予め設けた低密度シートに感熱記録層を設けたものは発色の均一性が特に優れ好ましい。更に感熱塗工層の上に保護層を設けてもよい。その際の塗工機械は同一である必要はない。塗工装置は、上記低密度塗工シートの場合と同様の装置が使用できる。

【0050】上記低密度塗工シート、或いは低密度感熱記録シート等は、塗工、乾燥後、カレンダーによって仕上げることも可能である。カレンダー仕上げには、グロスあるいはマットカレンダーとして、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトコンパクトカレンダー等の金属またはドラムと弹性ロールよりなる各種カレンダーが、オンマシンまたはオフマシンで任意に選択し使用できる。

### 【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げてより具体的に説明するが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例において「部」および「%」となるのは特に断らない限り「固形分重量部」および「重量%」を示す。

#### 実施例1

針葉樹晒クラフトパルプ絶乾50gに、エピクロルヒドリン(和光純薬(株)製)2gをイソプロパノール20mlに溶かした溶液、5%濃度の水酸化ナトリウム溶液20ml、及び水を加えて全量を250gとして、よく混合した。この混合物を容量が1リットルの双腕型ニードラー(型式:S1-1、森山製作所製)に入れ、室温にて双腕をそれぞれ60rpmと100rpmで回転させ、20分間攪拌処理を施した。その後、この混合物を耐熱性のビニール袋に入れて密閉したまま80℃にて2時間加熱処理を行い架橋させた。次に、このパルプ中に残ったアルカリを水洗してよく洗浄した後、ブフナー漏斗にて固形分20%まで濃縮し、纖維をよくほぐして150℃の送風乾燥器に入れ2時間で乾燥させた。乾燥パルプを乾燥器から取り出し、冷却した後、実験用ワープルグブレンダーによりパルプ塊を離解してフラッフ化した。このようにして得られたカールドファイバーの湿润カールファクターは0.75、保水度は30%であった。

【0052】また、固形分濃度1%の広葉樹晒クラフト

パルプの水スラリーを、平均粒径2 mmのガラスビーズを80%充填した1.5リットル容のダイノミル(型式:KDL-P1LOT型、シンマル・エンタープライゼス社製)装置に350 ml/分で導入、通過させることにより数平均纖維長0.29 mm、結合強化ファクター0.52の微細纖維を得た。この微細纖維の保水度を測定したところ、280%であった。以上のようにして得られたカールドファイバー90部、及び、微細纖維10部を混合したものに水を加えて固形分濃度2%に調整し、十分に攪拌し、次に対パルプ0.5%の硫酸バンドを加え、重曹にてpHを6.6に調整した後、熱水で溶解したカチオン化澱粉(商品名:エースK100、王子コーンスター社製)を対パルプ0.5%、中性サイズ剤(商品名:AS-262、日本PMC社製)を対パルプ0.5%、順に添加しながら攪拌して纖維スラリーを得た。このスラリーを紙料として80メッシュプロンズワイヤーを備えた角型(25 cm × 25 cm)手抄きシートマシンのワイヤー上に坪量60 g/m<sup>2</sup>のシートを形成させ、ウェットプレスをかけることなく、105°Cの熱風乾燥器で拘束乾燥して、シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。以下に、用いた微細纖維、カールドファイバー、および得られた\*

$$E \text{ (GPa)} = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \times \{S \text{ (km/s)}\}^2$$

但し、ρはシートの調湿後の密度(g/cm<sup>3</sup>)、Sは超音波伝播速度(km/s)を示す。シート1の弾性率をE1(GPa)、シート2の弾性率をE2(GPa)とした場合、結合強化ファクターは{(E2/E1)-1}で表される。

**【0054】[数平均纖維長の測定法]** カヤーニ纖維長測定器(型式:FS-200)により測定した。

**【0055】[保水度の測定法]** 保水度は、JAPAN TAPPI No. 26-78に準じて測定した。カールドファイバーが乾燥状態にある場合は、次のようにした。紙料を絶乾0.5 g分採取し、蒸留水100 ml中に十分分散させ、そのまま24時間室温で放置して十分水を含浸させ、その後紙料を濾過器上で捕集し、次いでG2のガラスフィルターを有する遠心分離機(型式:H-103N、国産遠心器社製)の遠心管に入れ、遠心力3000 Gで15分間遠心脱水した。この遠心脱水処理した試料を遠心管より取り出し、湿潤状態の重量を測定し、その後105°Cの乾燥器で恒量になるまで乾燥し、乾燥重量を測定し、保水度を下記式により算出した。

$$\text{保水度 (\%)} = \{(W-D)/D\} \times 100$$

但し、Wは遠心脱水後の試料湿潤重量(g)、Dはその試料の乾燥重量(g)である。また微細纖維の場合は、固形分濃度を6~9%の範囲に調整し、試料を絶乾重量で0.7 gとなるように採取し、G3のガラスフィルターを有する遠心管に入れ、前記と同様にして遠心脱水処理を行い、湿潤重量と乾燥重量から上記式によって保水

\*シートについての評価方法を示す。

#### 【0053】評価方法

[結合強化ファクターの測定方法] 広葉樹晒クラフトパルプ50部、針葉樹晒クラフトパルプ50部を混合し、固形分濃度2%に調整して、実験用ナイアガラビーター(容量23 L)にて、カナダ標準フリーネス(CSF)500 mlとなるまで叩解した。次に、この紙料絶乾3.7 g分をとり薬品を加えることなく、150メッシュのワイヤーを用いて、角型(25 cm × 25 cm)手抄マシンにてシートを形成させ、コーティング処理後、常法に従って3.5 kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて5分間(第一プレス)と2分間(第二プレス)のウェットプレスを施した後、枠に挟んで送風乾燥機により常温にて乾燥を行った。その後130°Cで2分間熱処理して坪量60 g/m<sup>2</sup>のシート1を作製し、20°C、65%RHに調湿した。一方、上記NL混合叩解パルプ50部と、微細纖維50部をよく混合した原料から絶乾3.7 g分をとり、同様の方法にてシート2を作製し、20°C、65%RHにて調湿した。シート1及び2の密度を測定した後、動的ヤング率測定器(野村商事(株)製、型式:SST-210A)を用いて超音波伝播速度を測定し、シート1及び2の弾性率(GPa)を以下の式で計算した。

$$E \text{ (GPa)} = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \times \{S \text{ (km/s)}\}^2$$

度を算出した。

**【0056】[湿潤カールファクターの測定法]** 蒸留水に室温で24時間浸漬した後の100本のカールドファイバーを顕微鏡用スライドガラス上に置き、画像解析装置を利用して、纖維1本ごとの実際の(直線状の)長さLA(μm)及び最大投影長さ(纖維を囲む長方形の最長辺の長さに等しい)LB(μm)を測定し、湿潤カールファクターを下記式から求め、その平均値を用いた。湿潤カールファクター=(LA/LB)-1

**【0057】[シート物性]** 得られたシートについて、坪量はJIS P 8142、厚さと密度はJIS P 8118、及び引張強度(裂断長)はJIS P 8113に基づいて求めた。

**【0058】[平滑度の測定法]** シート表面の平滑度は、JIS P 8119に基づき、ベック平滑度試験機により測定した。

**【0059】**また、顔料としてカオリン70部、軽質炭酸カルシウム30部、接着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス10部(固形分)、酸化澱粉3部、分散剤(商品名:アロンT40、東亜合成化学工業社製)1部とからなる固形分濃度60%の塗工液を調製した。上記の如くして得た塗工液を乾燥重量で片面当たり15 g/m<sup>2</sup>となるようにマイヤーバーにて前記シートの片面に塗工した後、120°Cの熱風乾燥機で1分間乾燥した。乾燥後、もう片面に同様の塗工液を15 g/m<sup>2</sup>となるように塗工した後、同様に乾燥させて塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表

1に示した。

#### 【0060】実施例2

固形分濃度3%の針葉樹漂白クラフトパルプの水スラリーを12インチリファイナー(熊谷理機工業社製)にて繰り返し処理し、CSF200mlの微細纖維を得た。この微細纖維の数平均纖維長は0.35mm、結合強化ファクターは0.17、及び保水度は160%であった。この微細纖維10部と、実施例1と同様にして得られたカールドファイバー90部の混合物に水を加えて固形分濃度2%に希釈し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に攪拌して纖維スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は実施例1と同様にして坪量200g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。この得られたシートに実施例1と同様の塗工液を片面20g/m<sup>2</sup>になるように両面に塗工し、塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0061】実施例3

固形分濃度1%の広葉樹晒クラフトパルプの水スラリーを、平均粒径2mmのガラスビーズを充填した1.5リットル容のダイノミル(型式:KDL-PILOT型、シンマル・エンタープライズ社製)装置に450ml/分で導入、通過させることにより数平均纖維長0.31mm、結合強化ファクター0.43、及び保水度220%の微細纖維を得た。この微細纖維25部と、湿润カールファクターが0.65で、保水度60%の市販のカールドファイバー(商品名:NHB416、米国ウェアーハウザー社製)75部とを混合し水を加えて固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に分散した纖維スラリーを得た。このスラリーを紙料としてシートを作製した以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。

【0062】別に、顔料としてカオリン80部と重質炭酸カルシウム20部、接着剤として酸化澱粉4部とステンープタジエン共重合体14部(固形分)からなる濃度55%の下塗り塗工液を調製した。次いで、この塗工液を坪量60g/m<sup>2</sup>の上記シートに片面10g/m<sup>2</sup>となるようにメイヤーバーにて塗工、乾燥を行い、下塗り塗工層を有するシートを得た。一方、顔料としてカオリン90部と軽質炭酸カルシウム10部、接着剤としてカゼイン13部(固形分)とアクリル酸/ブタジエン/メチルメタクリレート(比率2:33:65)共重合体ラテックス12部(固形分)からなる固形分濃度55%のキャスト塗工液を調製し、これを上記下塗り塗工層を有するシートの上に乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗工し、この塗工層が湿润状態にある間に、直ちに表面温度90℃に加熱されたクロムメッキされた鏡面ドラムに圧接、乾燥し、鏡面ドラムから剥離してキャスト塗工したシートを得た。このシートの物性測定を行ない、結

果を表1に示した。

#### 【0063】実施例4

実施例3で用いた市販のカールドファイバー(商品名:NHB416、米国ウェアーハウザー社製)60部と、実施例1で用いた数平均纖維長0.28mm、結合強化ファクター0.52、保水度280%の微細纖維20部、更に650mlCSFまで実験室ナイアガラビーター(容量23L)で叩解した針葉樹晒クラフトパルプ20部を混合し、水を加えて固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加し、十分に分散した纖維スラリーを得た。このスラリーを紙料とした以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。水性ポリウレタン樹脂(商品名:Neorez R-960、ゼネカ(株)製)100部、高級脂肪酸系整泡剤(商品名:SNフォーム200、サンノプロ(株)製)5部、粘度調節用カルボキシメチルセルロースナトリウム(商品名:AGガム、第一工業製薬(株)製)5部からなる固形分濃度35%の水性ポリウレタン樹脂混合液を調製し、これを攪拌機(商品名:ケンミックスアイローPRO、(株)愛工舎製作所製)にて、攪拌速度490rpmで7分間攪拌して発泡させ、発泡倍率4.3倍の気泡含有樹脂塗工液を得た。発泡処理後直ちに、この塗工液を坪量60g/m<sup>2</sup>のシートの上にアリケーターバーを用いて乾燥後の塗工量が15g/m<sup>2</sup>となるように塗工して低密度泡塗工シートを得た。この塗工層表面の数平均気孔直径は、5.4μmであった。また、シートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0064】実施例5

実施例3で用いた紙料に紙力増強剤であるポリアクリルアミド樹脂(商品名:AF-100、荒川化学工業社製)を絶乾換算で纖維重量当り0.5%添加した以外は、実施例1と同様にして坪量45g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、15%ヒドロキシエチルセルロース水溶液7部、水73部からなるA液(発色剤分散液)とビスフェノールA20部、15%ヒドロキシエチルセルロース7部、ペトロライトR-50(商品名:マイクロクリスタリンワックス、ハリコ社製)5部からなるB液(顔色剤分散液)をそれぞれサンドミルにて別々に分散させた後、A液1.5部、B液4.0部、炭酸カルシウム20部、10%ポリビニルアルコール(商品名:PVA117、クラレ社製)50部を取り、混合して感熱記録層用の塗工液を調製した。上記坪量45g/m<sup>2</sup>のシートの上に感熱記録層用塗工液を乾燥塗工量が15g/m<sup>2</sup>となるようにメイヤーバーにて塗工し、乾燥させた。得られた感熱記録シートを調湿後、スーパーカレンダー処理し、表面の平滑度500秒の感熱記録シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。発色は、感熱紙印字装置

(商品名: TH-PMD、大倉電気社製)を使用し、印字電圧24V、印可エネルギー0.34mJ/dotで印字発色させ、その濃度をマクベス濃度計を用いて測定した。結果を表1に示した。

#### 【0065】実施例6

実施例2と同様にして得られた低密度シートに、実施例1と同様の塗工液を10g/m<sup>2</sup>づつ二回重ね塗工して片面20g/m<sup>2</sup>になるように両面に塗工し、塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0066】比較例1

ニーダーでの処理時間を60分間とした以外は、実施例1と同様にして得られた湿潤カールファクター0.1、保水度30%のカールドファイバー90部と、実施例2で用いたリファイナー叩解による微細纖維10部を混合して水を加え固形分濃度2%に希釈して攪拌し、さらに実施例1と同様な薬品類を添加して、十分に分散した纖維スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例1と同様の塗工液を片面15g/m<sup>2</sup>の塗工量で両面塗工して塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

【0067】比較例2リファイナーでCSF350mlまで広葉樹晒クラフトパルプを繰り返し叩解した以外は実施例2と同様にして得られた数平均纖維長0.45m\*

10

20

20

20

\* m、結合強化ファクター0.13、保水度130%の纖維を得た。この纖維10部をダイノミル処理による微細纖維の代わりに用いた以外は実施例1と同様にしてスラリーを作製し、このスラリーを紙料として手抄シートマシンでウェットシートを作製した後、常法に従い3.5kg/cm<sup>2</sup>のウェットプレスをかけた以外は実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例3と同様に下塗り塗工、キャスト塗工を行い、キャスト塗工シートを得た。このシートの物性測定を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0068】比較例3

湿潤カールファクター0.33と保水度135%の針葉樹晒クラフトパルプ(変形を付与していない未処理のパルプ)75部と、実施例1で用いた数平均纖維長0.28mm、結合強化ファクター0.52、保水度280%の微細纖維25部を混合したものを紙料として用いた以外は実施例1と同様にして坪量45g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。このシートに実施例5と同様の感熱記録層用塗工液を塗工し、その後スーパーカレンダー処理して、表面の平滑度500秒の感熱記録シートを得た。さらに実施例5と同様に感熱印字装置にて印字し、その濃度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0069】

#### 【表1】

	未塗工シート		塗工シート					
	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張強度 (kg)15mm	平滑度 (秒)	感熱印字 濃度	
実施例1	60.8	0.09	91.9	0.13	1.81	27	-	
実施例2	201	0.09	243	0.11	4.08	25	-	
実施例3	56.6	0.22	74.8	0.29	2.86	2100	-	
実施例4	61.1	0.33	76.1	0.29	4.34	3	-	
実施例5	45.3	0.22	60.5	0.36	2.67	510	1.35	
実施例6	201	0.09	245	0.11	4.10	38	-	
比較例1	60.4	0.08	92.4	0.12	0.68	1	-	
比較例2	61.1	0.18	76.5	0.22	0.99	680	-	
比較例3	45.5	0.48	60.3	0.74	3.14	515	1.21	

【0070】表1から明らかなように、本発明の低密度塗工シートは、低密度でありながら強度が強く、シート表面の平滑性も優れている(実施例1~3、比較例1~2)。実施例4の場合、塗工表面に気孔があるため測定法の問題から平滑度が低くなっているが、目視での平滑性は優れている。比較例3で示すように通常のパルプ原料で強度を上げようとすると、密度が高くなり低密度状態で強度を強くすることは困難である。また、実施例5

を比較例3と比較すると、感熱塗工液を塗工した場合、本発明の低密度感熱記録シートの方が感熱印字濃度が高く、感度向上効果のあることがわかる。また、カレンダー処理での密度変化は、本発明の低密度感熱記録シートの場合、圧縮回復性があるため密度の上昇が少なく低密度を維持しているのに対し、通常パルプシート(比較例3)では、シートの空隙が潰れて密度が大きくなる。また、重ね塗り加工した場合、平滑性が良くなることがわ

かる（実施例6）。

【0071】

【発明の効果】本発明は低密度で、十分な強度を有し、かつ表面の平滑性が良好で、各種の印刷用紙、包装用 \*

\* 紙、情報記録紙等に使用される低密度塗工シートを提供するという効果を奏する。更には、本発明は高感度の低密度感熱記録シートを提供するという効果を奏する。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10245792 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

**D21H 11/02  
D21H 11/18  
D21J 3/00**

(21) Application number: **09045305**

(22) Date of filing: **28 . 02 . 97**

(71) Applicant: **OJI PAPER CO LTD**

(72) Inventor: **SUENAGA HIROSHI  
YOSHIMURA YOSHIHIRO  
ISHIKAWA HISAO**

**(54) LOW DENSITY BODY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a low density body having biodegradability, further excellent in ply bond strength and hardly causing paper powder by using a slurry comprising a cellulose fiber having an average ovality within a specific range and a superfine fiber having a bond-strengthening factor not less than a specified value.

0.05-0.45g/cm<sup>3</sup> density is obtained by mixing 35-97wt.% swollen cellulose fiber obtained by carrying out a mercerization treatment or a liquid ammonia treatment of a pulp fiber, and having 1.1-1.7 average ovality with 3-65wt.% superfine fiber comprising a pulp fiber having 0.01-0.80mm number average fiber length, 150-500% water retention value and  $\approx 0.15$  bond-strengthening factor to provide a slurry, and carrying out papermaking by using the slurry as a paper stock.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**SOLUTION:** This low density body having

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-245792

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
D 2 1 H 11/02  
11/18  
D 2 1 J 3/00

識別記号

F I  
D 2 1 H 5/14  
D 2 1 J 3/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平9-45305

(22)出願日 平成9年(1997)2月28日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 末永 浩

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 吉村 至弘

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 石川 久夫

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(54)【発明の名称】 低密度体

(57)【要約】

【課題】 セルロース繊維を使用することにより生分解性があり、層間強度に優れ、かつ紙粉の出にくい低密度体を提供する。

【解決手段】 平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm<sup>3</sup>である低密度体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする低密度体。

【請求項2】 前記微細繊維がパルプ繊維である請求項1記載の低密度体。

【請求項3】 前記微細繊維の数平均繊維長が0.01～0.80 mmの範囲である請求項1記載の低密度体。

【請求項4】 前記微細繊維の保水度が150～500 %の範囲である請求項1記載の低密度体。

【請求項5】 前記セルロース繊維が、パルプ繊維にマーセル化処理または液体アンモニア処理を施して得られた膨潤セルロース繊維である請求項1記載の低密度体。

【請求項6】 前記セルロース繊維を全繊維重量当り35～97重量%と、前記微細繊維を全繊維重量当り3～65重量%の割合で含有する請求項1記載の低密度体。

【請求項7】 前記低密度体がシート状である請求項1記載の低密度体。

【請求項8】 前記低密度体が成形体である請求項1記載の低密度体。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロース繊維を主原料として、優れた層間強度を有するシート、ボード、または成形体などの低密度体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に低密度体は、その軽量性、緩衝性、断熱性、吸音性等の特性を生かして様々な分野に使用されており、最も汎用的に使われているのがポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン等の合成樹脂の発泡体である。これらの素材は強度や加工性に優れているが、反面、生分解性が無く、自然環境に放置された場合にそのままの形状を維持し続けるために、長期間に渡つて美観を損ねたり、環境を汚染する等の問題をもつ。又、これらの廃棄物を埋め立てによって処理した場合も、生分解性がほとんど無く、嵩張っていること等から、埋め立て処分場がすぐ満杯となり、新たに広大な敷地が必要となる。又、汎用の合成樹脂素材は、高い燃焼カロリーを有する為に、焼却炉で処分する場合に、燃焼温度が高くなり、焼却炉を傷めて炉の寿命を縮めるといった問題を有する。

【0003】そのため、生分解性を有し低燃焼カロリーであるセルロース系繊維を利用した低密度体の提案が多くなされている。例えば、合成樹脂にセルロース繊維を混合して発泡体とする製造方法（特開昭55-23109号公報、特開平3-269025号公報、特公昭52-19152号公報参照）やセルロース繊維に動植物性の糊料、合成樹脂エマルジョン、ゴムラテックス等から選ばれた接着剤を一定の割合で配合した組成物に、分解

10

20

30

40

40

50

温度が100℃以下の発泡剤を含有させ、発泡させることによる発泡体の製造方法（特開平7-41588号公報）、セルロース繊維に粒子状の発泡剤を混入して抄紙して得られる原紙を加熱することにより発泡させて低密度で嵩高な紙を製造する方法（特開平5-33989号公報）、セルロース繊維に中空球状バテライト型炭酸カルシウムを配合してなる嵩高紙（特開平3-12489号公報）、繊維の柔軟化剤の存在下で架橋剤を反応させて得られる架橋パルプと、熱融着性繊維の混合物を成型して得られる嵩高性シート（特開平4-20289号公報）等が提案されている。

【0004】しかし、セルロース系繊維に熱融着性繊維を組み合わせて得られる低密度体は、嵩高性には優れているものの、繊維同士の結着点が少なく、又、その接着力が弱いなどの理由から層間剥離を生じやすく、その製造時或いは取扱い時或いは成形加工時に紙粉が出やすく、それを製造あるいは取扱う場所での作業環境に問題を生じている。又、上記の発泡剤にて発泡させて低密度体を得る方法の場合、発泡状態の制御が難しく、発泡状態が局部的に異なる不均一な構造体になりやすく、発泡が進み過ぎた部分は層間剥離を起こし易く、その箇所から紙粉が出るという問題を有する。更に、生分解性のない樹脂或いは繊維を使用する方法の場合、廃棄の際に前述の事柄が問題となる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生分解性があり、低密度でありながら層間強度が強く紙粉の出にくい低密度体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の低密度体は、平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維と、結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維を含有し、かつ密度が0.05～0.45 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするものである。本発明の低密度体は、前記微細繊維がパルプ繊維であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記微細繊維の数平均繊維長が0.01～0.80 mmの範囲であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記微細繊維の保水度が150～500 %の範囲であるのが好ましい。本発明の低密度体は、前記セルロース繊維が、パルプ繊維にマーセル化処理または液体アンモニア処理を施して得られた膨潤セルロース繊維であるのが好ましい。また、本発明の低密度体は、前記セルロース繊維を全繊維重量当り35～97重量%と、前記微細繊維を全繊維重量当り3～65重量%の割合で含有するのが好ましい。さらに、本発明の低密度体は、シート状または成形体が好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明者等は、上記の問題点を解決するために、生分解性を有するセルロース繊維を主原料とする低密度体及びその製造方法について鋭意検討し

た結果、特定のセルロース繊維と微細纖維を原料とすることにより、所望とする優れた特性を有する低密度体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の成功の原因は、纖維断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース繊維は纖維間の結合強度が弱いが、纖維の剛性が大きいので低密度になりやすいこと、一方、結合強化ファクターが0.15以上である微細纖維は纖維同士の結合を強固にする性質が強いという点に着目し、これらの二つの材料を組み合わせた点にある。因みに、本発明の微細纖維の代わりにデンプン、CMC、PVA、PAMなどの水溶性高分子、あるいはスチレンーブタジエン、酢酸ビニル等のラテックスを組合させる方法等が考えられるが、いずれの場合も歩留りが悪く、十分多量に配合しても必要とする層間強度が得られない。

【0008】本発明に用いられる微細纖維の素材としては、通常天然高分子纖維、合成高分子纖維、半合成高分子纖維等、或いはこれらに適宜機械的処理または化学的処理を施したもの等が用いられ、その結合強化ファクターが0.15以上であることが重要である。天然高分子纖維としては、例えば、針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、GP、TMP(サーモメカニカルパルプ)等の機械パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ、古紙パルプ等のパルプ纖維、及びバクトニアセルロース等のセルロース系纖維、さらに、ウールや絹糸やコラーゲン纖維等の蛋白系纖維、キチン・キトサン纖維やアルギン酸纖維等の複合糖鎖系纖維等が挙げられる。合成高分子纖維としては、例えば、脂肪族ポリエステル系纖維、ポリエチレン纖維、ポリプロピレン纖維、アラミド纖維等のように単量体から合成された纖維が挙げられる。また、半合成高分子纖維としては、例えば、アセチルセルロース系纖維等のように、天然物を化学修飾して得られる纖維が挙げられる。

【0009】上記の微細纖維の中でも、セルロース系纖維、脂肪族ポリエステル系纖維、及びアセチルセルロース系纖維等のように生分解性を有するものが好ましく用いられ、さらに、原料供給の安定性及び価格の面から、セルロース系纖維の中でも針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化、アルカリパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、GP、TMP(サーモメカニカルパルプ)等の機械パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ、古紙パルプ等のパルプ纖維或いはそれらを処理して得られるものが、より好ましく用いられる。本発明においては、上記の如き微細纖維を、単独使用或いは二種以上併用することができる。

【0010】また、本発明の微細纖維としては、機械的処理を施して得られる微細纖維が好ましい。機械的処理を施したものは枝分かれした形状になりやすく、層間強度アップの効果が極めて大きい。中でも、層間強度の向

上効果の大きさ、及び製造の容易さからするとパルプ纖維を湿式で機械的に処理して得られる微細纖維パルプが特に好ましい。

【0011】機械的処理としては、例えば、媒体攪拌ミル処理(特開平4-18186号公報)、振動ミル処理(特開平6-10286号公報)、高圧均質化装置での処理、コロイドミル処理、叩解機処理等が挙げられるが、本発明では特に処理装置を限定するものではない。

前記処理装置のうちで、媒体攪拌ミルや振動ミルによって得られる微細纖維パルプは、他の処理装置で得られるパルプ纖維より柔軟性に富んだものが得やすく、纖維の長さ方向だけでなく3次元的に微細纖維化が施されるために、本発明で特定するセルロース纖維同士を効率よく、又強固に結合することができるため特に好ましい。

【0012】因みに、媒体攪拌ミルは、ガラスビーズ或いはアルミニナビーズ等を充填した粉碎容器に攪拌機を挿入して高速で回転させて、剪断応力によってスラリー中の分散物を粉碎する装置で、塔式、槽式、流通管式、アニュラー式等がある。又、振動ミルは、粉碎容器を高速振動させ、容器内に充填されたビーズ、ボール、ロッド等によってスラリー中の分散物に衝撃力、剪断力等の力を作用させて粉碎する装置である。又、高圧均質化装置は、高い圧力をかけて小径オリフィス間を通過させて、スラリー中の分散物を粉碎する装置である。

【0013】本発明では、結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維を使用することを特徴とし、層間剥離や紙粉の発生は著しく改善され、所望の低密度体が得られる。結合強化ファクターが0.15未満の微細纖維を使用した場合、セルロース纖維同士の結合が不十分となり、得られる低密度体は層間剥離を生じやすく紙粉が発生し易いものとなり実用的でない。好ましくは結合強化ファクターが0.15～1.5の範囲の微細纖維が使用され、より好ましくは0.20～1.5の範囲のものが使用される。1.5を超える微細纖維も、本発明において、品質的には十分使用可能であるが、該微細纖維の製造コストが上昇する。

【0014】なお、本発明における結合強化ファクター(BF)とは、式(E2-E1)/E1で計算される値である。但し、E1は、広葉樹晒クラフトパルプ50重量%と針葉樹晒クラフトパルプ50重量%とを混合して水性スラリーとし、カナダ標準フリーネス(CSF)500m<sup>1</sup>まで叩解し、手抄マシンにて脱水・風乾し、その後130℃で1分間熱処理して坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製し、20℃、65%RHに調湿した後に測定された超音波弾性率を示す。E2は上記混合叩解パルプ纖維の50重量%を微細纖維で置き換えて水性スラリーを調製し、E1を測定するのと同じ方法でシート作製、測定した時の超音波弾性率を示す。

【0015】本発明に使用されるパルプ纖維の機械的処理によって得られた微細纖維の大きさについては、特に

限定するものではないが、数平均纖維長が0.01～0.80mmの範囲のものが好ましく使用される。中でも歩留り及び分散性の面で0.05～0.60mmの範囲のものがより好ましい。纖維形態としては、その大部分が細い纖維でできたものや、パルプ纖維の一部がフィブリル化してその部分だけ細い纖維状となって分散しているもの等、いろいろな形態がある。そのため、纖維幅については、パルプ纖維の種類、処理方法によって異なり一概には言えないが、通常0.1～30μmの幅のものが好ましく使用される。しかし、本発明は特にこれにより限定されるわけではない。

【0016】また、本発明の微細纖維は、保水度の値が150～500%の範囲にあるものが好ましい。より好ましくは165～500%の範囲のもので、特に好ましくは210～450%の範囲のものである。保水度が150%未満の場合には、纖維の結合能力が不十分なために、セルロース纖維同士を結び付ける力が十分でなく、このような微細纖維と特定のセルロース纖維の組合せで得られた低密度体は、層間強度が不十分で、紙粉を生じやすい傾向にある。特に、低密度体がシートの場合には紙力が不十分で、用途によっては実用不可となる場合がある。一方、保水度が500%を超えると、その微細纖維の製造コストが上昇する。

【0017】因みに、保水度は、湿潤状態にある纖維を15分間3000Gの遠心力で脱水した後のその纖維が保持している水の量を絶乾纖維1g当りの量として表示した値(%)と定義されるもので、JAPAN TAPP I No. 26-78に規定されている。この数値は、そのセルロース纖維の水酸基(-OH)の量、即ち、纖維間の水素結合能力を相対的に表している。

【0018】本発明の成功は、纖維断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース纖維と特定の微細纖維を組み合わせることによって、該セルロース纖維と他の接着材の組合せでは到底成し得なかった、低密度と強度のバランスのとれた材料となり得ることを見出したことがある。

【0019】本発明におけるセルロース纖維の平均偏平度とは、試料のセルロース纖維を1重量%程度含有する水性スラリーを調製し、ブフナー漏斗にて吸引脱水し、乾燥してシートを作製し、得られたシートの断面を電子顕微鏡を用いて写真を撮り、纖維断面の長さを径長とし、この長さをトレースして画像解析装置(型式: LUZEX-III、ニレコ社製)で読み込み、纖維断面の梢円状の外周で構成される图形に接し、且つ面積が最小となる長方形を作成し、この長方形の長辺を最大径長(L)及び短辺を最小径長(I)とし、任意の100本のセルロース纖維について測定した最大径長(L)を最小径長(I)で除して得られた値(L/I)を小数点以下1桁で求めた平均値と定義される。平均偏平度は、セルロース纖維の断面形状が真円に近いほど低い数値とな

り、長方形に近いほど高い値となる。

【0020】本発明に用いられるセルロース纖維の平均偏平度は1.1～1.7の範囲であり、好ましくは1.2～1.5の範囲である。平均偏平度が1.1未満のセルロース纖維は通常の処理方法では得難く、一方、平均偏平度が1.7を越える場合には、得られるシート、又は成形体の密度が高くなる傾向がある。本発明において、セルロース纖維の種類については、特に限定するものではないが、パルプ纖維を化学的処理することにより得られる膨潤セルロース纖維が好ましく使用される。パルプ纖維としては、針葉樹、広葉樹をクラフトパルプ化、サルファイトパルプ化等して得られる未晒又は晒化学パルプ、G P、T M P等の機械パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ、古紙パルプ纖維等が用いられる。

【0021】化学的処理の際の薬品としては、公知のセルロース膨潤剤または溶解剤を使用することができ、例えば、苛性ソーダ、苛性カリ、液体アンモニア、ヒドログリジンなどの無機塩基類、ベンジルトリメチルアンモニウムオキシド、N-メチルモルホリンオキシドなどの有機塩基類、硫酸、硝酸などの強酸類、チオシアノ酸カルシウム、塩化亜鉛などのルイス酸類、銅アンモニア、銅エチレンジアミン等の金属-アミン錯体類、酒石酸鉄ナトリウム、メチルアミノ-DMSO等の有機錯体類、及びDMSO等が挙げられる。これらの薬品には、過度に反応させるとセルロースを完全に溶解してしまうものもあり、処理濃度、処理時間、処理温度などの条件については、十分なコントロールが必要である。上記の薬品による処理方法の中でも、薬品の調達のし易さ、環境への影響、膨潤度のコントロールのし易さ等を考えると、苛性ソーダ、苛性カリ等を用いるマーセル化処理、または液体アンモニア処理が好ましい。

【0022】マーセル化処理においては、パルプ纖維を苛性ソーダ、苛性カリなどの水酸化アルカリの濃厚溶液に浸漬することにより、纖維の捻れが消失し、直径が著しく増加し、内腔が狭くなる。この処理により、セルロース纖維の結晶間にとどまらず、結晶内に膨潤現象が起こる。例えば、苛性ソーダの場合には、一般に15重量%前後の溶液を用いて、浸漬温度0℃近辺で処理すると膨潤度が最も大きなセルロース纖維が得られる。

【0023】また、液体アンモニア処理には、純度99.9%の液体アンモニア(沸点:-33.5℃)が用いられ、アンモニアガスの回収装置を備えた公知の浸漬装置においてセルロース纖維の浸漬処理を行うことができる。その場合、沸点より高い温度で処理するとアンモニアの蒸発が激しくなるので、冷却装置による冷却によって沸点以下、好ましくは-40～-60℃の温度範囲で処理が行われる。セルロース纖維を液体アンモニアに浸漬する際には、パルプは絶乾状態に近いものであることが望ましい。その理由は、液体アンモニアに水が混入し純度が低くなつた場合、アンモニア除去後、残存する

水分子の介在によりセルロース纖維内の水酸基（-OH）同士が水素結合する割合が増加して、平均偏平度の数値が高くなるためである。

【0024】上記のような平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース纖維は形状的には断面が真円に近くなっているため、これら纖維単独でシートやボード、成形体を作製する際に互いに接触して水素結合により結合する確率が低くなっている。また、セルロースの水酸基（-OH）自体も、使用した薬品によっては修飾されており、薬品無処理の状態よりも結合能力が減少し疎水化されている場合が多い。そのため、該セルロース纖維のみで、シートやボード、成形体を作製すると、低密度のものが得られるものの、強度の弱いものとなる。そこで、結合強化ファクターが0.15以上の微細纖維は、前述したように纖維結合能力が強く、前記のような断面が真円に近いような剛直なセルロース纖維間に入り込み、嵩高く剛直なセルロース纖維同士を結び付ける働きをするものである。

【0025】本発明において、断面の平均偏平度が1.1～1.7の範囲にあるセルロース纖維と微細纖維の混合比率は、その比率を変えることで密度と層間強度のバランスをコントロールすることができる。即ち、密度よりも層間強度を重視する場合には、微細纖維の配合を増やし、逆に層間強度よりも密度を重視する場合には、セルロース纖維を増やした配合を選択すればよい。本発明において特定するセルロース纖維を全纖維絶乾重量当たり35～97重量%と、微細纖維を全纖維重量当り3～65重量%の割合で混合して用いた場合、密度と層間強度のバランスが特に優れほしい。

【0026】本発明においては、目的に応じて上記纖維以外に適宜、天然パルプ纖維、有機合成纖維、無機纖維、紙力増強剤、発泡性マイクロカプセル、サイズ剤、染料、顔料、歩留向上剤、填料、PH調整剤、スライムコントロール剤、増粘剤、防腐剤、防黴剤、難燃剤、抗菌剤、防腐剤、殺鼠剤、防虫剤、保湿剤、鮮度保持剤、脱酸素剤、マイクロカプセル、発泡剤、界面活性剤、電磁シールド材、帶電防止剤、防錆剤、芳香材、消臭材、等を選択し配合することができる。これらは複数種併用することも出来る。

【0027】パルプ纖維としては、例えば、針葉樹化学パルプや広葉樹化学パルプ、或いはGP、TMP（サモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、古紙パルプ、コットンパルプ、リンターパルプ等の漂白又は未漂白で、未叩解、又は叩解したものなどを挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。これらパルプ纖維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～60重量%の範囲で添加される。

【0028】有機合成纖維としては、例えば、ポリエチ

レン纖維、ポリプロピレン纖維、ポリアクリロニトリル纖維、アクリル纖維、ポリエステル纖維、ポリアミド纖維等が挙げられるが、中でも、脂肪族ポリエステル、アセチルセルロースの様な生分解性纖維が特に好ましい。また、該纖維の形状としては、直線的な纖維よりもカール等の曲がりを有する纖維が低密度化への効果が期待できるので好ましい。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この有機合成纖維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。有機合成纖維の添加は一般的に水湿润状態での強度向上等に効果がある。

【0029】無機纖維としては、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、活性炭纖維、アルミナ纖維、炭化珪素纖維、シリカ・アルミナシリケート纖維、ロックウール纖維等を挙げることが出来る。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この無機纖維の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。無機纖維の添加は一般的に耐熱性向上等に効果がある。

【0030】紙力増強剤としては、例えば、澱粉、加工澱粉、植物ガム、PVA等の乾燥紙力増強剤、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド尿素ホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル樹脂、ポリエチレンイミン樹脂等の湿润紙力増強剤を挙げることができる。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。紙力増強剤の配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～10重量%の範囲で添加される。紙力増強剤の添加は一般的に強度向上等に効果がある。特に湿润紙力増強剤を用いると、水湿润状態での強度向上に大きな効果がある。

【0031】発泡性マイクロカプセルとしては、例えば樹脂微粒子中に低沸点溶剤を内包したもので、70～150℃の温度で直径が3～5倍、体積で30～120倍に膨張する平均粒径が5～30μmの粒子が挙げられる。樹脂としては、通常塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の共重合体からなる熱可塑性樹脂が使用され、低沸点溶剤としてはイソブタン、ペンタン、石油エーテル、ヘキサン、低沸点ハログン化炭化水素等が通常用いられている。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。この発泡性マイクロカプセルの配合量は、低密度体の用途によって変わるが、通常全固形分の0～30重量%の範囲で添加される。発泡性マイクロカプセルは乾燥工程での熱によって発泡し、密度をさらに低下させる効果がある。

【0032】耐水化剤としては、前記湿润紙力増強剤を耐水化剤として使用できる他、アルデヒド基を有するホ

ルムアルデヒド、グリオキザール、ジアルデヒド澱粉、多価金属化合物である炭酸アンモニウムジルコニア等が挙げられる。撥水剤としては、各種ワックス（天然ワックス、石油系ワックス、塩素化パラフィン、ワックスエマルジョンなど）、高級脂肪酸誘導体、合成樹脂類、クロム錯塩、ジルコニア塩、シリコン樹脂などが挙げられるが特にこれにより限定されるわけではない。これらは、単独で或いは適宜選択されて2種以上が併用される。耐水化剤、撥水剤の添加は、低密度体の耐水性アップに効果がある。配合量は、低密度体の用途によって変わると、通常全固形分の0～10重量%の範囲で添加される。

【0033】本発明に使用されるスラリーは、通常攪拌機を有する装置でバッチ式或いは連続的に調製される。スラリーを形成するのに用いられる媒体としては通常水が用いられるが、他に水とアルコール（メタノールあるいはエタノール等）の混和液、アルコール、アセトン、酢酸エチル、グリセリン等の有機溶媒を使用することができる。スラリーの濃度は、低密度体の製造装置によつて異なるが、通常乾燥固形分量が0.05～10重量%の範囲に調製される。一般的には抄紙機の場合には、乾燥固形分量が0.05～2重量%となる様に調整される。あまり濃度が高いとスラリー及び薬品の混合がうまく行われないため好ましくない。本発明の低密度体は媒体を使うスラリー方式、所謂ウェット方式で得られる。ドライ方式に比べて、纖維の混合が均一に成りやすく、纖維間の水素結合による結合強度が強くなるので、紙粉の発生が極めて少ない。

【0034】本発明の低密度体の形状としては、例えば、シート状物（シート或いはボード等）或いは成形体が挙げられる。シートは、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の一般に製紙用として使用されている抄紙機を使って製造することができる。これらの抄紙機によって得られるシートの厚みは、通常30μm～5mmである。得られるシートの密度は、特定の偏平度を有するセルロース纖維や微細纖維の種類或いはその配合比率、又他の添加物の種類或いは配合量に影響されるが、それ以外に、製造段階でのシートにかかる圧力が重要で、出来るだけ低密度にするためには、ワイヤー部での脱水圧を弱めるためサクションロールの真空度を抑える、ダンディロールの圧力を出来るだけ下げる、プレス圧を下げる、ドライヤーのカンバスの張り及びサイズプレスのプレス圧を弱める、オンマシンのカレンダーを使わない等の工夫が重要となる。本発明では、スラリーの配合と製造上の工夫を行うことで密度が0.05～0.45g/cm<sup>3</sup>の範囲のものを得ることができる。

【0035】得られたシートは省資源、軽量、断熱性、緩衝性等の特徴を生かして、未加工のまま、或いは表面塗工又は含浸等の後加工を施して、それぞれ上質紙、微

10

塗工紙、アート紙、コート紙、感熱記録紙用原紙、熱転写受容紙用原紙、昇華転写受容紙用原紙、感圧複写紙用原紙、紙コップ用原紙、ラミネート加工用原紙、蒸着用原紙、電子写真複写紙、包装紙、ファンシーペーパー等として使用できる。尚、原紙での表面の平滑性が要求される分野においては、乾燥時でのヤンキーマシンの使用が望ましい。又、塗工紙において低密度が要求される分野においては、低密度の塗料、例えば、プラスチックピグメント、細かい気体を含む泡状塗料の塗工等が望ましい。また、接着剤含有塗液による後加工（オンマシン処理も含む）はシートの強度を増す手段として有効である。

20

【0036】ボードは通常、5mm～数cmの厚みのもので、シートの場合と同様に上記の如き抄紙機を使用して製造することが出来るが、装置によっては湿紙の状態で薄いシートを積層して厚物とすることができる。ボードの場合も、シートと同様にスラリーの配合と製造上の工夫を行うことで0.05～0.45g/cm<sup>3</sup>の範囲のものを得ることができる。又、特殊な製造方法としては、インジェクション方式で、スラリーを高温高圧下ボード状に押し出す方法も有効である。その際、スラリー中に高アミロース含有澱粉も添加しておくと、より低密度のものが得られる。得られた低密度ボードは軽量、断熱性、緩衝性、防音性、吸湿性、生分解性等の特徴を生かして、これまで発泡スチレン、発泡ウレタン等が使用してきた建材、包装材、自動車用天井材等、様々な分野に使用することができる。尚、上記の方法によって得られたシート或いはボードは、複数枚貼り合わせて更に厚いシートやボードにすることができる。

30

【0037】本発明の低密度成形体としては、パルプモールド方式やインジェクション方式で所望の形態のものを得ることができる。スラリーの配合や吸引圧力、押出圧力等を選択することによって、密度が0.05～0.45g/cm<sup>3</sup>の範囲のものを得ることができる。成形体は他に、上記のシートやボードを所望の大きさに切断し、貼り合わせることによって、或いはシートやボード等を貼り合わせて作ったブロックを旋盤で削ることによっても得ることができる。

40

【0038】かくして得られた低密度成形体は軽量、断熱性、緩衝性、防音性、吸湿性、生分解性等の特徴を生かして、これまで発泡スチレン、発泡ウレタン等が使用してきた包装材、ヘルメット用衝撃吸収材、防音材等、様々な分野に使用できる。本発明の低密度成形体は、段ボール、板紙等に挟む、貼り付けるなど、組み合わせて使用することも可能である。

50

【0039】低密度体に、紙力増強剤、耐水化剤、撥水剤、あるいは防腐剤、防黴剤、難燃剤、抗菌剤、殺鼠剤、防虫剤、保湿剤、鮮度保持剤、脱酸素剤、電磁シールド材、帯電防止剤、防錆剤、芳香材、消臭材等を含有せしめる方法としては、前記の如くスラリー中にこれら

を添加混合する内添法以外に、シート、ボード、成形体を製造した後に表面塗布する方法、つまり外添法をとることも出来る。この塗布には、塗工、刷毛塗り、スプレー等の手段が使える。勿論内添、外添を併用しても構わない。

**【0040】**本発明の低密度体は、ガスや液体の透過性がよく、フィルターとしても使用できる。例えば、シートやボードの場合には自動車用フィルター、掃除機のフィルター、エアーフィルター、空調用フィルター、換気扇用フィルター、障子用紙等として、成形体の場合にはタバコのフィルター等として使用できる。その場合、繊維に触媒や活性炭、活性炭繊維等の機能材を担持させることにより、消臭等の機能を持つフィルターを作製することが出来る。

**【0041】**抄紙機或いはパルプモールド製造機等でスラリーを脱水するために用いられる網としては、例えば、一般に使用されている60メッシュ、80メッシュなどのメッシュサイズのものが使用できるが、微細繊維が極めて細かい場合や、或いはスラリー濃度が低い場合には150メッシュ以上の細かな網目のものも適宜用いられる。尚、本発明に使用できる製造装置は、上記のものに限定されるものではない。又得られた低密度体の用途も限定されるものではない。

#### 【0042】

**【実施例】**以下に実施例を挙げてより具体的に説明するが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例において「部」および「%」とあるのは特に断らない限り「固形分重量部」および「重量%」を示す。

#### 【0043】実施例1

未叩解の針葉樹晒クラフトパルプをよく手でほぐして105℃の送風乾燥器に入れ、絶乾状態にした。この平均偏平度を測定したところ2.1であった。このパルプを、排気装置を備えた部屋でエタノールとドライアイスで-40℃に維持した液体アンモニア（沸点-33.4℃、純度99.9容量%）に1分間浸漬した後取り出し、室内に24時間放置して乾燥して液体アンモニア処理を施した膨潤パルプ繊維を得た。このパルプ繊維の平均偏平度は1.3であった。また、固形分濃度1%の広葉樹の晒クラフトパルプの水スラリーを、平均粒径2mmのガラスピーズを充填した1.5リットル容のダイノミル（型式：KDL-PILLOT型、シンマル・エンタープライゼス社製）装置に450ml/分で導入、通過させることにより数平均繊維長0.31mm、結合強化ファクター0.43、保水度223%の微細繊維を得た。以上のようにして得られた液体アンモニア処理パルプ繊維90部と微細繊維10部に水を加えて固形分濃度2%になるように調製し、攪拌して、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料として80メッシュブロンズワイヤーを備えた角型（25cm×25cm

10 12

m）手抄シートマシンによりワイヤー上に坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを形成させ、ウェットプレスをかけることなく、105℃の熱風乾燥器で拘束乾燥し、シートを得た。このシートの密度、層間剥離強度、紙粉の有無を評価した。結果を表1に示す。

**【0044】**以下に結合強化ファクター、保水度、平均偏平度、数平均繊維長、層間剥離強度、及び紙粉の評価方法を示す。

#### 評価方法

**10** **【結合強化ファクターの測定方法】**広葉樹晒クラフトパルプ50部と針葉樹晒クラフトパルプ50部を混合し、2%濃度に調整して、実験用ナイアガラビーター（容量23L）にて、カナダ標準フリーネス（CSF）500mlとなるまで叩解した。この紙料絶乾3.7g分をとり薬品を加えることなく、150メッシュのワイヤーを用いて、角型（25cm×25cm）手抄マシンにてシートを形成させ、コーチング処理の後、常法に従って3.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて5分間（第一プレス）、2分間（第二プレス）のウェットプレスを施した後、枠に挟んで送風乾燥機により常温にて乾燥を行った。その後130℃で2分間熱処理して坪量60g/m<sup>2</sup>のシート1を作製し、20℃、65%RHにて調湿した。一方、上記NL混合叩解パルプ50部と微細繊維50部をよく混合した原料から絶乾3.7g分をとり、同様の方法にてシート2を作製し、20℃、65%RHにて調湿した。シート1及び2の密度を測定した後、動的ヤング率測定器（型式：SST-210A、野村商事（株）製）を用いて超音波伝播速度を測定することにより、シート1及び2の弾性率（GPa）を測定した。弾性率（E）は以下の式で計算した。

$$E \text{ (GPa)} = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \times \{S \text{ (km/s)}\}$$

但し、ρはシートの調湿後の密度（g/cm<sup>3</sup>）、Sは超音波伝播速度（km/s）を示す。シート1の弾性率をE1（GPa）、シート2の弾性率をE2（GPa）とした場合、結合強化ファクターは、式 { (E2/E1) - 1 } で表される。

**40** **【0045】[保水度の測定法]**微細繊維の保水度は、JAPAN TAPP I No. 26-78に準じて測定した。即ち、微細繊維の水スラリーを、固形分濃度6～9%の範囲に調製し、試料を絶乾重量で0.7gとなるように採取して、G3のガラスフィルターを有する遠心管に入れ、遠心分離機（型式：H-103N、国産遠心器社製）の遠心管に入れ、遠心力3000Gで15分間遠心脱水した。遠心脱水処理した試料を遠心管より取り出し、湿润状態の重量を測定し、その後105℃の乾燥器で恒量になるまで乾燥して、乾燥重量を測定し、下記式により保水度を算出した。

$$\text{保水度 (\%)} = \{(W-D)/D\} \times 100$$

但し、Wは遠心脱水後の試料湿润重量（g）、Dはその

試料の乾燥重量(g)である。

【0046】[平均偏平度の測定法] 試料とするパルプ纖維を含有する1%濃度の水性スラリーを調製し、ブリーフ漏斗にて吸引脱水し、乾燥してシートを作製し、このシートの断面を電子顕微鏡を用いて写真を撮り、纖維断面の長さを径長とし、この長さをトレースして画像解析装置(型式: LUZEX-III、ニレコ社製)で読み込み、纖維断面の楕円状の外周で構成される图形に接し、且つ面積が最小となる長方形を作成し、この長方形の長辺を最大径長(L)及び短辺を最小径長(I)とし、任意の100本のセルロース纖維について測定した最大径長(L)を最小径長(I)で除して得られた値(L/I)を小数点以下1桁で求めた平均値を平均偏平度とした。

【0047】[数平均纖維長の測定法] カヤーニ纖維長測定器(型式: FS-200)により測定した。

【0048】[層間剥離強度の測定法] 層間剥離強度は、TAPPI UM 403に基づいて測定した。

【0049】[シート・成形体切断時の紙粉の発生状況]

シート・成形体を市販のカッターナイフ(商品名: NTカッターL-500)にて切断し、その際の紙粉の発生状況を以下の通り目視にて判定した。

◎・・・紙粉発生ほとんどなし

○・・・紙粉わずかにあるが実用上問題ない

△・・・紙粉かなりあり実用上問題がある

×・・・紙粉多く実用に不適

#### 【0050】実施例2

固形分濃度3%の針葉樹晒クラフトパルプの水スラリーを12インチリファイナー(熊谷理機工業社製)にて繰り返し処理し、CSF 120m1の微細纖維を得た。この微細纖維の数平均纖維長は0.33mm、結合強化ファクターは0.23、保水度は175%であった。この微細纖維25部と、実施例1で用いた液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維75部を固形分濃度2%になるように水を加えて調製した後に搅拌し、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料として使用した以外は、実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例3

リファイナーによる叩解をCSF 260m1まで行った以外は、実施例2と同様にして数平均纖維長0.35m、結合強化ファクター0.17、保水度155%の微細纖維を得た。この微細纖維25部を、実施例2の微細纖維25部の代わりに使用した以外は、実施例2と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例4

マーセル化薬品として、苛性ソーダ76.2gを水230gに溶解させた溶液を準備し、これを1リットルの容

器に入れ、この容器を氷水に漬けて溶液の温度が5°Cになるまで冷却した。氷水で冷却したまま、このアルカリ溶液の中に、固形分濃度15%の針葉樹晒クラフトパルプ200g(絶乾30g)を添加し、全体を506.2g(パルプ濃度7.0%、苛性ソーダ濃度16.0%)として十分搅拌した。この状態で20分間搅拌を継続しながら反応させた後脱液し、水で十分洗净して纖維からアルカリ分を除去して平均偏平率1.6のマーセル化膨潤パルプ纖維を得た。また、固形分濃度1%の広葉樹晒クラフトパルプの水スラリーを、六筒式サンドグラインダー(アイメックス(株)製、処理容量300m1)にて平均粒径2mmのガラスピーズを用いて処理し、数平均纖維長0.23mm、結合強化ファクター0.62、保水度308%の微細纖維を得た。上記のようにして得られたマーセル化膨潤パルプ纖維90部と微細纖維10部を固形分濃度2%になるように水を加えて搅拌し、十分に分散した原料スラリーを得た。このスラリーを紙料としてシートを作製した以外は、実施例1と同様にして坪量60g/m<sup>2</sup>のシートを得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0053】実施例5

シートを作製する際に1.5kg/cm<sup>2</sup>のウェットプレス圧を掛けた以外は、実施例1と同様にしてシートを得た。このシートの評価結果を表1に示す。

#### 【0054】実施例6

広葉樹晒クラフトパルプを2%に調製し、実験用ナイアガラビーター(23L容)を使用してCSF 395m1の叩解パルプを得た。この叩解広葉樹晒クラフトパルプ25部、及びそれぞれ実施例2で用いた液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維50部とリファイナー叩解微細纖維25部を使用した以外は、実施例2と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0055】実施例7

原料スラリーの配合において、叩解広葉樹晒クラフトパルプ25部の代わりに、未叩解針葉樹晒クラフトパルプ(713m1CSF)25部を使用した以外は、実施例6と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0056】実施例8

原料スラリーの配合において、リファイナー叩解による微細纖維25部の代わりに、数平均纖維長0.15m、結合強化ファクター0.25の市販のアラミド微細纖維(商品名:ティアラKY-400M、ダイセル化学(株)製)25部を使用した以外は、実施例2と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例9

実施例1と同様な原料スラリーを準備し、絶乾200g分の原料スラリーを採取して、実施例1と同じ角型手抄マシンにて脱水させ、ワイヤー上に湿潤ボードを形成さ

せた。この湿潤ボードをワイヤーから、 $3\text{ mm}\phi$ の穴の無数に空いたステンレス板に濾紙を敷いたものの上に移し、そのまま送風乾燥器中で $105^\circ\text{C}$ にて乾燥させた。乾燥終了後、 $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%$ RHにて調湿した後のボードの重量は $315\text{ g}$ 、厚さは $3.0\text{ cm}$ であった。このボードから、ワイヤ一面側から縦 $2.5\text{ cm}$ 、横 $2.5\text{ cm}$ 、厚さ $5\text{ mm}$ のシートをカッターナイフで切取り、実施例1に示した層間剥離強度、及び紙粉の評価に供した。評価結果を表1に示す。

#### 【0058】実施例10

原料スラリーの配合において、それぞれ実施例2で用いた液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維60部とリファイナー叩解微細纖維40部を使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。調湿後のこのボードの重量は $320\text{ g}$ 、厚さは $1.6\text{ cm}$ であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0059】実施例11

原料スラリーとして実施例7と同様な原料スラリーを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。調湿後のこのボードの重量は $318\text{ g}$ 、厚さは $1.7\text{ cm}$ であった。評価結果を表1に示す。

#### 【0060】実施例12

原料スラリーとして実施例1と同様な原料スラリーを準備し、この原料スラリーを十分に攪拌した後、直径 $12\text{ cm}$ のブフナー漏斗で固形分濃度5%程度まで濃縮、脱液し、次いでこの濃縮物を80メッシュのステンレスワイヤー製の $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の一方が開放された立方体形の容器の中に、緩く手で均一に押し込みながら充填し、その容器ごと $105^\circ\text{C}$ の熱風循環式乾燥器に入れ、3時間で乾燥させて成形体を得た。得られた成形体を $20^\circ\text{C}$ 、 $65\%$ RHにて調湿した後、ワイヤーが当たっていた部分から縦 $2.5\text{ cm}$ 、横 $2.5\text{ cm}$ 、厚さ $5\text{ mm}$ のシートを切り出し、層間剥離強度の評価に供した。評価結果を表1に示す。

#### 【0061】実施例13

原料スラリーとして実施例10と同様なものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0062】実施例14

原料スラリーとして実施例11と同様なものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0063】比較例1

原料スラリーの配合において、微細纖維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維のみを使用した以外は、実施例1と同様にしてシートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0064】比較例2

原料スラリーの配合において、微細纖維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維のみを使用した以

外は、実施例9と同様にしてボードを作製しようとしたが、ワイヤーから湿潤ボードを剥す際に、ワイヤー上に一部纖維が残った。湿潤ボードを実施例9と同様にして乾燥・調湿を行い、カッターナイフで厚さ $5\text{ mm}$ のシートを切り取ろうとしたが、切れにくく、毛羽立ちの多いものとなった。このシートを用いて層間剥離強度の評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0065】比較例3

原料スラリーの配合において、微細纖維を用いることなく液体アンモニア処理膨潤セルロース纖維のみを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。得られた成形体は形が崩れ易く、カッターナイフで厚さ $5\text{ mm}$ のシートを切り取ろうとしたが、切れにくく、毛羽立ちの多いものとなった。このシートを用いて層間剥離強度の評価を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0066】比較例4

マーセル化薬品として、苛性ソーダ $38\text{ g}$ を水 $230\text{ g}$ に溶解させた溶液を準備した。室温のまま、このアルカリ溶液の中に、固形分濃度15%の針葉樹晒クラフトパルプ $200\text{ g}$ （絶乾 $30\text{ g}$ ）を添加し、全体を $506.2\text{ g}$ （パルプ濃度7.0%、苛性ソーダ濃度8.0%）として十分攪拌した。この状態で5分間攪拌を継続しながら反応させた後脱液し、水で十分洗浄して纖維からアルカリ分を除去して平均偏平率1.8のマーセル化膨潤パルプ纖維を得た。このマーセル化膨潤パルプ纖維90部を、実施例1で用いた液体アンモニア処理膨潤セルロース纖維90部の代わりに使用した以外は、実施例1と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0067】比較例5

原料スラリーとして比較例4と同じものを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0068】比較例6

原料スラリーとして比較例4と同じものを使用した以外は、実施例12と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0069】比較例7

広葉樹晒クラフトパルプを実験用ナイアガラビーターにて $340\text{ m}^3\text{ CSF}$ まで叩解した。このパルプ纖維の数平均纖維長は $0.41\text{ mm}$ 、結合強化ファクターは $0.13$ 、保水度は $130\%$ であった。この叩解パルプ10部を、実施例1で用いた微細纖維10部の代わりに使用した以外は、実施例1と同様にして原料スラリーを調製し、シートを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0070】比較例8

原料スラリーとして比較例7と同じものを使用した以外は、実施例9と同様にしてボードを作製した。評価結果を表1に示す。

#### 【0071】比較例9

原料スラリーとして比較例7と同じものを使用した以外は、実施例1～2と同様にして成形体を作製した。評価結果を表1に示す。

\*

## \*【0072】

【表1】

	A D 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	層間剥離強度 (kg·cm/in <sup>2</sup> )	紙粉
実施例 1	0. 17	1. 13	◎
実施例 2	0. 24	1. 47	○
実施例 3	0. 26	1. 24	○
実施例 4	0. 26	1. 51	◎
実施例 5	0. 30	1. 21	◎
実施例 6	0. 33	2. 23	○
実施例 7	0. 30	1. 95	○
実施例 8	0. 22	1. 49	○
実施例 9	0. 17	1. 20	◎
実施例 10	0. 25	1. 99	○
実施例 11	0. 29	1. 93	○
実施例 12	0. 16	1. 35	◎
実施例 13	0. 24	1. 88	○
実施例 14	0. 31	2. 01	○
比較例 1	0. 14	0. 13	×
比較例 2	0. 15	0. 15	×
比較例 3	0. 14	0. 12	×
比較例 4	0. 57	2. 48	◎
比較例 5	0. 55	2. 37	◎
比較例 6	0. 62	2. 51	○
比較例 7	0. 14	0. 39	△
比較例 8	0. 15	0. 38	△
比較例 9	0. 15	0. 35	△

【0073】表1から分かるように、実施例1～8において得られた低密度紙は密度が十分に低く、紙粉も殆どなく、実用に適しているものであった。また実施例1と比較して、液体アンモニア処理膨潤パルプ纖維と微細纖維の配合比を変えたり（実施例2）、膨潤パルプ纖維の種類を変えたり微細纖維の結合強化ファクターを選択したり（実施例2、4）、ウェットプレス圧を変える（実施例5）ことにより、密度及び層間剥離強度をコントロールすることが出来る。また、実施例2と実施例3を比較すると判るように、結合強化ファクターがより大きい微細纖維を使用すると層間強度がより強くなる。また、本発明の低密度紙には通常パルプも配合することが出来る（実施例6、7）。また、アラミド微細纖維などの合成纖維も、微細纖維として使用することが出来る（実施例8）。ボード、成形体についても、密度が十分に低く、層間剥離強度が強いため紙粉の出にくいものを得る※

※ことが出来る（実施例9～11、12～14）。

【0074】一方、本発明で使用される膨潤パルプ纖維を単独でシート化、または成形しようとしても、膨潤パルプ纖維同士の結合力が弱く、シート又はボードの強度が弱く、成形体が型崩れを起こし易いものとなる（比較例1、2、3）。平均偏平率が1.7を超える膨潤パルプ纖維の場合、所望の低密度体とならない（比較例4、5、6）。また、結合強化ファクターが0.15未満の微細纖維を用いた場合も、纖維の結合力が足りないため、層間剥離強度が弱く、紙粉の出やすいものしか製造することが出来ない（比較例7、8、9）。

## 【0075】

【発明の効果】本発明は、生分解性を有し、層間強度に優れ、紙粉の出にくい低密度体を提供するという効果を奏する。